

Зависимость конверсии бутандиола в моно-(1), диаллиловый эфиры (2), общей конверсии (3) и селективности образования моноаллилового эфира (4) от а) концентрации ТБАБ при постоянной концентрации ОП (0,1774 моль/л); б) концентрации ОП при постоянной концентрации ТБАБ (0,1667 моль/л) $n_{БД}=0,018$ моль, $n_{АХ}=0,018$ моль, $n_{КОН}=0,026$ моль, $t=50$ °С, $\omega=800$ об/мин, $V_{ОФ}=3$ мл, $V_{ПФ}=4$ мл

Как видно, повышение содержания ТБАБ в смеси приводит к значительному увеличению выходов продуктов реакции, что обусловлено, прежде всего, эмульгирующими свойствами катализатора. В смеси ТБАБ-РНО не наблюдается синергетического эффекта, способствующего повышению эффективности алкилирования. Напротив, при совместном присутствии в системе двух катализаторов происходит взаимное подавление каталитической активности. К такому эффекту приводит возможная реакция промежуточных комплексов катализаторов между собой и эффекты высаливания, оказывающие существенное влияние на перенос активных комплексов с катализаторами через ПРФ. Вследствие образования каталитических комплексов как в водной, так и в органической фазах, снижающих взаимную растворимость, в системе появляется мезофаза, приводящая к диффузионным осложнениям.

МЕХАНИЗМ ЗАМЕЩЕНИЯ H^+/K^+ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.

Челябинский государственный университет

454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

Ионообменные материалы на основе оксидов сурьмы находят применение в качестве эффективных сорбентов щелочных и щелочно-земельных металлов. В литературе уделено большое внимание расчёту ионообменной ёмкости, исследованию структурных параметров поли-

сурьмяной кислоты (ПСК), однако немного данных по скорости ионного обмена, кинетическим характеристикам.

В связи с этим цель работы состояла в исследовании взаимной диффузии ионов K^+ и протонов при ионном обмене в ПСК.

В качестве объекта исследования была взята ПСК состава $Sb_2O_5 \cdot 2,2H_2O$ (воздушно-сухой образец). Предварительно образец просеивали через сита с величиной ячеек 0,1 – 0,2 мм, средний размер частиц составил 0,15мм. Ионный обмен проводили по стандартной методике: к суспензии ПСК одинаковыми порциями приливали 0,5М раствор КОН. Считали, что полное замещение протонов на ионы калия происходит при равновесных значениях pH (измерения проводили с помощью pH-метра Мультитест ИПЛ-311). Изменения структуры ПСК при ионном обмене исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α - излучение). Анализировали перераспределение интенсивности рефлексов с чётными и нечётными индексами.

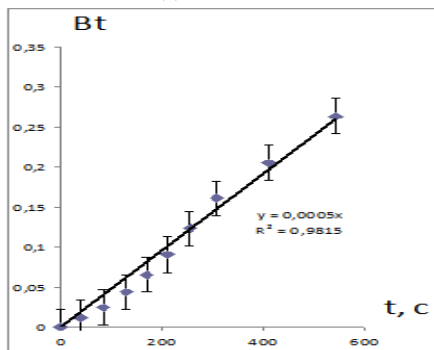


Рис. Зависимость $Bt = f(t)$

Проведённые исследования показали, что в результате ионного обмена изменяется структура ПСК, так на дифрактограммах фиксируется уменьшение относительной интенсивности рефлексов с нечётными индексами структуры типа пирохлора. Ионный обмен протекает в определённом временном интервале, что свидетельствует о диффузионных процессах замещения протонов на ионы калия. Экспериментальные значения степени и времени ионного обмена хорошо описываются формулой Бойда и укладываются на прямую в координатах Bt от t (см. рисунок). Это указывает на внутризерновой механизм процесса замещения протонов на ионы калия. Рассчитанный по этим данным (см. рисунок) коэффициент взаимной диффузии составил $D = 1,14 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таким образом, процесс замещения протонов обусловлен особенностью структуры типа пирохлора: согласно литературным данным, элементарная ячейка ПСК образована из сочленения SbO_3^- - октаэдров, в

которых имеются сквозные каналы в направлении $\langle 111 \rangle$. По-видимому, взаимная диффузия происходит путём замещения протонов на ионы калия, которые после ионного обмена располагаются в гексагональных полостях.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВПО «ЧелГУ».

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА $\text{Ni}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$

Штин С.А., Кондратьева А.Е.

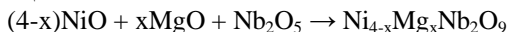
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью данной работы является получение и исследование свойств твёрдых растворов магнийсодержащих ниобатов никеля состава $\text{Ni}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6$).

Структура $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ отличается от других ниобатов [1]. Его элементарная ячейка состоит из 480 атомов. Её можно представить в виде пространственного восьмигранного каркаса, в котором октаэдры NiO_6 могут соединяться как гранями, так и ребрами. Так же происходит образование октаэдроблоков, т.к. пустоты заполняются октаэдрами NbO_6 . Наличие туннельных мест в структуре $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ способствует большей подвижности ионов никеля по сравнению с другими ниобатами.

Интерес к данным ниобатам обусловлен возможностью их использования в качестве материалов мембран никельселективных электродов, что было показано ранее [2].

Синтез твёрдых растворов $\text{Ni}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0,1; 0,2; 0,4; 0,6$) проводили твердофазным методом в интервале температур 600-1300 °С по уравнению реакции:



В качестве исходных веществ использовали оксиды никеля (ос.ч.), магния (х.ч.) и ниобия (ос.ч.).

Рентгенофазовый анализ выполнялся с помощью дифрактометра ДРОН-2 (Cu - K α – излучение). После синтеза при 1300 °С однофазные образцы получить не удалось, поэтому был проведён дополнительный отжиг. Пример рентгенограммы приведен на рисунке.